

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年10月2日 (02.10.2003)

PCT

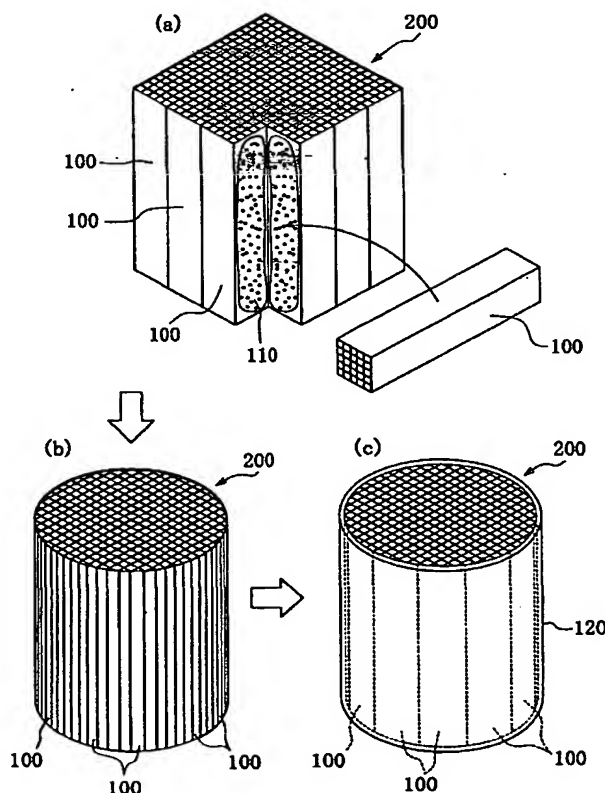
(10) 国際公開番号
WO 03/080219 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01D 39/20, 46/00, F01N 3/02 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野 一茂
(OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒501-0601 岐阜県 揖斐郡
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03601 揖斐川町 北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP). 田岡
(22) 国際出願日: 2003年3月25日 (25.03.2003) 紀之 (TAOKA, Noriyuki) [JP/JP]; 〒501-0601 岐阜県 揖
(25) 国際出願の言語: 日本語 斐郡 揖斐川町 北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 小川 順三, 外(OGAWA, Junzo et al.); 〒104-
0061 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座
(30) 優先権データ: ビル Tokyo (JP).
特願2002-084377 2002年3月25日 (25.03.2002) JP (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
特願2002-084378 2002年3月25日 (25.03.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデ (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
ン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒503-0917 CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
岐阜県 大垣市 神田町2丁目1番地 Gifu (JP). NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: FILTER FOR EXHAUST GAS DECONTAMINATION

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用フィルタ



(57) Abstract: A filter for exhaust gas decontamination exhibiting high thermal conductivity despite having relatively high porosity, or, while holding the thermal conductivity of the whole body of filter low, containing a high refractive index substance or pigment so as to allow the whole body of filter to exhibit the property of being warmed soon and cooled late. This filter comprises a support of porous ceramic and, superimposed on a surface thereof, a catalyst coat layer carrying an active component of catalyst, wherein the support of porous ceramic is either one having a porosity of 40 to 80% and exhibiting a thermal conductivity as filter of 3 to 60 W/mk, or one exhibiting a thermal conductivity of 0.3 to 3 W/mk and containing a high refractive index substance or pigment.

(57) 要約: 気孔率が比較的高いにもかかわらず高い熱伝導性を有するもの、またはフィルタ全体としての熱伝導性を低くしたままで、高屈折率物質もしくは顔料を含むものとしてフィルタ全体が温まりやすく冷めにくい特性を示す排ガス浄化用フィルタを提供することを目的とする。このフィルタは、多孔質セラミック担体の表面に触媒活性成分を担持してなる触媒コート層を設けてなり、多孔質セラミック担体の気孔率が40~80%であり、かつフィルタとしての熱伝導率が3~60W/mkの特性を示すものか、熱伝導率は0.3~3W/mkで屈折率の大きい物質または顔料を含有するものである。

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/080219 A1

WO 03/080219 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

排ガス浄化用フィルタ

5 関連出願の表示

本出願は、2002年3月25日に出願された、日本国特許出願2002-84377号および2002-84378号を基礎出願として優先権主張される出願である。

10 技術分野

本発明は、排ガス浄化用フィルタに関し、とくに、ディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)の酸化除去、および窒素酸化物(NO_x)の還元除去を、効率よく行うことができるようにした排ガス浄化用フィルタを提案する。

15

背景技術

近年、自動車の台数は、飛躍的に増加しており、それに比例して自動車の内燃機関から出される排ガス量が急激な増加の一途を辿っている。特に、ディーゼルエンジンの出す排気ガス中に含まれる種々の物質は、大気汚染を引き起こす原因となるため、世界の自然環境に深刻な影響を与えつつある。また、最近では排ガス中に含まれる微粒子(ディーゼルパティキュレート)は、アレルギー障害や精子数の減少を引き起こす原因となるとの報告もあり、その微粒子の除去対策を講じることが、人類にとって急務の課題であると考えられている。

このような事情のもと、従来、多種多様の排ガス浄化装置が提案されている。一般的な排ガス浄化装置は、エンジンの排気マニホールドに連結された排気管の途上にケーシングを設け、そのケーシング中に微細な孔を有する排ガス浄化用フィルタを配置した構造となっている。排ガス浄化用フィルタは、金属や合金のほ

が、セラミックが形成材料として用いられている。例えば、セラミックからなる排ガス浄化用フィルタの代表例としては、耐熱性や機械的強度が高く、かつ化学的にも安定している、多孔質炭化珪素が注目されている。

5 多孔質炭化珪素が着目されているもう一つの理由として、排ガス浄化用フィルタは、パティキュレート（煤）の捕集がある程度進むと、その煤を触媒等によって燃焼除去しているが、そのためには、できるだけ熱応答性の高いものが求められている。しかし、熱伝導率の大きい素材で製作された排ガス浄化用フィルタは、
10 運転領域によっては、排ガス温度を高くしても、流量が多いために熱が拡散されてしまい、フィルタ全体が温まりにくく、触媒を活性化するのに十分な熱をフィルタ全体に均一に与えることができないという問題があった。

そこで、発明者らは先に、多孔質組織を構成するセラミック結晶粒子の結合ネットワーク部分を調整することによって、熱伝導率を改善した排ガス浄化用フィルタを提案した（特開 2001-97777 号参照）。

15 しかしながら、排ガス浄化用フィルタは、セル壁の表面に、白金族元素やその他の金属元素及び酸化物等からなる触媒や、触媒コート層が担持されているため、該セル壁表面の開放気孔が封塞された状態となり、このことが、フィルタの圧力損失を大きくするという問題があった。

発明者らは上記問題点を克服するために、多孔質セラミック担体のセル壁を形成する各セラミック粒子の表面に、それぞれ、個別に触媒や触媒コート層を均一に
20 担持させることで、圧力損失を低下させることができる排ガス浄化用フィルタを提案した（特開 2001-314764 号参照）。

ところが、このような排ガス浄化フィルタの場合は、触媒の担持によって燃焼を促進させるためには、触媒や触媒コート層の層厚を大きくする必要があった。
一方で、触媒や触媒コート層の層厚を大きくすると、排ガス浄化用フィルタセル
25 壁の気孔径や気孔率が実質的に減少し、その結果として圧力損失の大きい排ガス浄化フィルタになってしまうという別の問題が生じた。

これに対して従来、気孔径や気孔率をあらかじめ高く設定した多孔質セラミッ

ク担体とすることで、触媒や触媒コート層の層厚が増大しても、圧力損失を低く抑えることができる触媒付き排ガス浄化用フィルタが提案されている。

しかし、その触媒付き排ガス浄化用フィルタは、セラミックの密度が減少するために、各セラミック粒子を接合しているネックの割合が減少し、触媒を活性化
5 するのに十分な熱を全体に均一に与えることができないという問題があった。

また、前記触媒コート層には、触媒を担持するために、比表面積の大きな低密度のセラミックが使われており、触媒担体を構成するセラミックよりも熱伝導性が低いものとなっていた。従って、このような触媒コート層の割合が増加すると、触媒を活性化するのに十分な熱を担体全体に与えることができないという問題も
10 見られた。

そこで、本発明の主たる目的は、従来の触媒付き排ガス浄化用フィルタが抱える上述した問題点のない排ガス浄化用フィルタを提供することにある。

本発明の他の目的は、触媒担体を構成するセラミックスの粒子径や、ネックの数を問題にすることなく、セラミック担体の高気孔率を維持できると共に、触媒
15 コート層や触媒を担持させた後に高い熱伝導性を示す排ガス浄化用フィルタを提供することにある。

本発明者のさらに他の目的は、高気孔率にもかかわらず高熱伝導率を示す排ガス浄化用フィルタの望ましい構造を提案することにある。

本発明のさらに他の目的は、赤外および遠赤外領域の熱線に対する触媒コート
20 層の輻射熱散乱能を向上させ、あるいは断熱性を向上させることによって、フィルタ全体が温まりやすく冷めにくい特性を示す排ガス浄化用フィルタを提案することにある。

発明の開示

25 上記目的の実現に向け、さらに研究を続けた結果、発明者らは、触媒コート層中に熱伝導率の高い金属やセラミックス等の高熱伝導物質を多く含有させることによって、触媒コート層の熱伝導性を向上させた場合には、フィルタ全体として

の熱伝導性を阻害することなく、担体の気孔率を大きくできることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、多孔質セラミック担体の担体の表面に、触媒活性成分を担持してなる触媒コート層を設けてなる排ガス浄化用フィルタにおいて、前記多孔質セラミック担体は気孔率が 40～80%であり、フィルタとしての熱伝導率が 0.3～60W/mk の特性を示すものであることを特徴とする排ガス浄化用フィルタである。

本発明における上記排ガス浄化用フィルタにおいて、第 1 の形態は、フィルタの前記熱伝導率が 3～60 W/mk の特性を示すものであることが好ましく、触媒コート層は、アルミナ、チタニア、ジルコニアおよびシリカから選ばれる少なくとも 1 種の酸化物系セラミックスからなることが好ましく、そして前記酸化物系セラミックスに加えて、それよりも熱伝導率が高い、銅、金、銀、およびアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属もしくはその合金、または窒化アルミ、炭化珪素および窒化珪素から選ばれる少なくとも 1 種のセラミックスを含むものであることが好ましい。

さらに、上記触媒コート層には、貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、および希土類酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の触媒活性成分が担持されていることが好ましい。

上記多孔質セラミック担体としては、炭化珪素、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ、チタン酸アルミニウム、リチウムアルミニウムシリケート (LAS) およびリン酸ジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種のセラミックスから構成されることが好ましい。

本発明にかかる排ガス浄化用フィルタの第 2 の形態は、高気孔率のセラミック担体に対して、赤外および遠赤外領域の熱線を効果的に散乱させるような屈折率の高い物質またはそれ自体が着色されている物質を含有する触媒コート層を形成することによって、フィルタ全体としての熱伝導性が低いままで、触媒コート層の輻射熱散乱能または断熱性を向上させることができ、それによってフィルタ全

体を温まりやすく冷めにくくしたものである。

すなわち、本発明の第2の形態は、前記触媒コート層が、アルミナ、チタニア、ジルコニア及びシリカから選ばれる少なくとも一種の酸化物系セラミックスからなると共に、酸化物系セラミックスよりも屈折率の大きい物質を共に含有し、かつフィルタとしての熱伝導率が $0.3 \sim 3\text{W/mk}$ であることを特徴とする排ガス浄化用フィルタである。

本発明の第2の形態において、上記触媒コート層には、屈折率が 1.4 以上である TiO_2 、 BaTiO_3 、 PbS 、 Fe_2O_3 、 CoCO_3 および MnO_2 から選ばれる少なくとも1種の物質が含有されていることが望ましく、特に、波長が $10\mu\text{m}$ 以上の電磁波、すなわち赤外および遠赤外領域の熱線に対する反射率が 70%以上である部分にピークを有する無機粉体を含有することが好ましい。

また、本発明の第2の形態において、前記触媒コート層にはそれ自体が着色された顔料が含有され、フィルタとしての熱伝導率が $0.3 \sim 3\text{W/mk}$ である排ガス浄化用フィルタとすることが好ましい。前記顔料は、触媒コート層全体の明度が8以下となるように配合されることが好ましく、そのような顔料としては、酸化鉄、酸化銅および $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 等のコバルト化合物から選ばれる少なくとも1種の無機系金属を用いることが好ましい。

また、本発明の第2の形態において、アルミナ、チタニア、ジルコニア及びシリカから選ばれる少なくとも1以上の酸化物系セラミックスから構成される触媒コート層には、貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種の触媒が担持されていることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、一般的な排ガス浄化用フィルタを説明するための概略図である。

図2は、本発明にかかる排ガス浄化用フィルタの気孔率と熱伝導率との関係を示す図である。

図3は、排ガス浄化用フィルタの集合体を示す概略図である。

図 4 は、図 3 に示す排ガス浄化用フィルタの集合体をエンジンに設置したときの概略図である。

図 5 は、触媒コート層の高屈折率物質含有量に応じた、排ガス浄化用フィルタの気孔率と熱伝導率との関係を示す図である。

- 5 図 6 は、触媒コート層の顔料含有量に応じた、排ガス浄化用フィルタの気孔率と熱伝導率との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明にかかる排ガス浄化用フィルタの第 1 の実施形態は、多孔質セラミック担体と、この担体、とくにそのセル壁を形造る各セラミック粒子それぞれの表面に、触媒活性成分を担持してなる触媒コート層とからなるものにおいて、その触媒コート層中に高熱伝導性の物質を含有させることで、フィルタとしての高い熱伝導性を維持すると共に、前記多孔質セラミック担体の気孔率を高く維持して、圧力損失の低下を阻止した点の構成に特徴を有するものである。すなわち、前記
- 10 多孔質セラミック担体の気孔率を 40～80%とすると共に、フィルタとしての熱伝導率を 3～60W/mk を維持してなるものを提案する。

- また、本発明にかかる排ガス浄化用フィルタの第 2 の実施形態は、その触媒コート層は酸化物系セラミックスで構成されると共に、その中に該酸化物系セラミックスよりも屈折率が大きい物質あるいはそれ自体着色された顔料を含有させることにより、フィルタとして熱伝導性が低い (0.3～3 W/km) ままでも、フィルタ全体を温まりやすく冷めにくいものとした構成に特徴を有するものを提案する。
- 20

- 本発明にかかる上記各排ガス浄化用フィルタは、担体として用いられる多孔質セラミックとしては、炭化珪素、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ、チタン酸アルミニウム、リチウムアルミニウムシリケート (LAS) およびリン酸ジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種のセラミックスを用いることができる。
- 25

ただし、上記第 1 の実施形態に適合するセラミックとしては、熱伝導率が比較

的に高いものが必要になるから、炭化珪素質セラミック（以下、「SiC」と言う）を用いることが好ましい。また、耐熱衝撃性を向上させるため、SiCに加えて金属珪素を全体の5～50 wt%加えてもよい。

5 また、上記第2の実施形態に適合するセラミックとしては、熱伝導率が比較的
に低く、熱膨張率も低いものが必要となることから、コージェライトを用いることが好ましい。

10 また、上記触媒コート層は、特に限定されないが、アルミナ、チタニア、ジルコニアおよびシリカから選ばれる少なくとも1種の酸化物系セラミックスからなることが望ましい。上記酸化物系セラミックスのうちでは、特に、比表面積の大きいアルミナが好適である。その理由は、前記担体のセル壁を構成している各セラミック粒子の表面を被覆するものとしては、高熱伝導物質との熱的結合に優れ、かつ、比表面積の大きいものだと、担持量を増加させることができ、耐久性をも向上させることができるからである。

15 また、上記触媒コート層は、ゾルゲル法や、できるだけ細かく粉碎した酸化物を含んだスラリーを用いて、セル壁表面に被覆することによって形成される。なぜなら、セル壁を構成するセラミックス粒子各々の表面に、個別にコートできるからである。

20 ところで、上記第1の実施形態に適合する触媒コート層は、その中に、前記酸化物系セラミックに比して相対的に熱伝導率の高い物質（以下、単に「高熱伝導物質」と言う）が含有させることが望ましい。

たとえば、こうした高熱伝導物質としては、アルミナ等の触媒コート層のマトリックスを構成する酸化物系セラミックスよりも熱伝導率が高い物質、すなわち、銅、金、銀およびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属もしくはその合金、または窒化アルミ、炭化珪素および窒化珪素から選ばれる少なくとも1種のセラミックスを用いることが望ましい。

また、上記多孔質セラミックと同じ物質であるが、緻密化されて、熱伝導率が比較的高くなったセラミックス、たとえば、炭化珪素やコーディエライト、ムラ

イト等や、多孔質セラミックよりも高い熱伝導率を有する金属、たとえば鉄やクロム、ニッケル、アルミニウム等、もしくはその合金を使用することもできる。

一方、上記の第2の実施形態に適合する上記触媒コート層としては、前記酸化物系セラミックに比して相対的に屈折率の高い物質（以下、単に「高屈折率物質」と言う）が含有されることが望ましく、それによって、波長が $10\mu\text{m}$ 以上の電磁波（高温の排ガスによる赤外および遠赤外領域の輻射熱）を効果的に散乱させることができる。その理由は、高屈折率物質と、低屈折率の物質の混在によって、その接触面における散乱が起こり易くなるからである。

たとえば、こうした高屈折率物質の例としては、粉体または繊維状の形態の無機物質が好ましく、とくに、屈折率が1.4以上である TiO_2 、 BaTiO_3 、 PbS 、 Fe_2O_3 、 CoCO_3 、 MnO_2 から選ばれる少なくとも1種の物質が好ましく、さらに、波長が $10\mu\text{m}$ 以上の電磁波に対する反射率が70%以上である部分にピークを有するような無機粉体であることが好適である。その理由としては、屈折率が高いほど、輻射の散乱能力が向上するし、短波長よりも長波長であれば、物質内を通り抜けにくく、表面に蓄積されたススと触媒の反応を向上させることもできるからである。

また、上記触媒コート層には、前記高屈折率物質に代えて、それ自体が着色されている顔料が、触媒コート層全体の明度が8以下となるように配合されることが望ましい。その理由は、明度が8以下の場合に、高温の排ガスによる赤外および遠赤外領域の輻射熱に対する断熱効果をより向上させることができるからである。

なお、明度は、JIS Z 8721にもとづいて評価する。物体の表面色は、色知覚の3属性である色相、明度および彩度によって表示され、明度は物体表面の反射率の大きさを判定する尺度である。明度は、無彩色を基準としており、理想的な黒の明度を0とし、理想的な白の明度を10とし、理想的な黒0と理想的な白10との間で、色の明るさの知覚が等歩度となるように10段階に分割し、N0～N10の記号で表示する。明度を測定するときには、N0～N10に対応する各標準色票と、製品の表面色とを比較して明度を決定する。その際、原則と

して小数点第1位まで明度を決定し、かつ小数点第1位の値は0または5とする。明度が低いということはより黒色に近いことを指し、逆に明度が高いということはより白色に近いことを指す。

- 上記顔料としては、酸化鉄、酸化銅および $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 等のコバルト化合物から選ばれる少なくとも1種の無機系金属酸化物が好ましい。

上記触媒コート層上に担持される触媒については、特に限定されないが、通常使用されている貴金属 (Pt/Rh 系、Pt/Rh/Pd 系などの二元系、三元系合金等) の他、希土類酸化物 (セリア、ランタナ等)、アルカリ金属 (Li、Na、K、Cs 等)、アルカリ土類金属 (Ca、Ba、Sr 等) を用いることができる。

- 10 本発明にかかる排ガス浄化用フィルタは、その担体を、例えば多孔質セラミック焼結体にてセル壁を形造り、そのセル壁の表面、とくに各セラミック粒子表面のそれぞれに、高熱伝導性物質を含んでなる触媒コート層を、所定の厚みで個別に被覆し、そして、この触媒コート層に触媒活性成分 (以下、単に「活性成分」という) を担持させることによって形成することが望ましい。

- 15 上記多孔質セラミック担体は、たとえば、原料セラミックス粉末に、有機バインダ、潤滑剤、可塑剤および水 (場合によっては、金属粉末造孔材) を配合して混練した後、押出し成形し、所定の貫通孔の一端部を目封止し、残りの貫通孔はその他端部を目封止したのち 150~200℃で乾燥、300~500℃で脱脂した後、1000~2300℃、1~10 時間にわたって焼結したものをを用い、図1に示すようなウォールフロー型ハニカムフィルタとして形成されたものが用いられる。

上記担体 (フィルタ) 100 は、複数の貫通孔 101 (セル) がその軸線方向に沿って規則的に形成された断面略正形状をなすセラミック焼結体で構成される。

- 前記セル 101 は、セル壁 102 によって互いに隔てられており、各セルの開口部は一方の端面側においては封止体 104 により封止されており、該当するセル 101
25 の他方の端面は開放され、全体としては各端面とも解放部と封止部とがそれぞれ市松模様状を呈するように配置されたものが好ましい。

なお、前記セル 101 の密度は 200 ~ 350 個/平方インチであることが好ましい。

即ち、多数あるセル 101 のうち、約半数のものは上流側端面において開口し、残りのものは下流側端面において開口しており、各セル 101 を隔てるセル壁 102 の厚さは 0.1~0.4 mm に設定されている。

上記セル密度が 200 ~350 個/平方インチの範囲とした理由は、200 個/平方
5 インチよりも小さいと、フィルタの濾過面積が小さく、スス捕集量に対して、セル壁 102 が厚くなり、圧力損失が高くなる。また、350 個/平方インチより多いと、生産が困難となるからである。

このように、セラミック焼結体からなる担体 100 は、多孔質のセル壁 102 によって仕切られた構造を有するものであって、その多孔質セル壁 102 の気孔径は、
10 水銀圧入法、走査型電子顕微鏡 (SEM) 等によって測定され、その気孔径の平均値が $5\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ の範囲内にあり、水銀圧入法で測定した場合には、その気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布における標準偏差の値が 0.40 以下であるものが好ましい。

上記多孔質セル壁 102 の気孔径の平均値が上記範囲内にある場合には、触媒コー
15 ート層を形成した後に、微細なパーティキュレートの捕集にも好適だからである。即ち、セル壁 102 の平均気孔径を上記範囲内に設定することで、ディーゼルパーティキュレートを確実に捕集することができる。一方、このセル壁 102 の気孔径の平均値が $5\mu\text{m}$ 未満だと、内壁を排気ガスが通過する際の圧力損失が極端に大きくなり、エンジンの停止を引き起こすおそれがあり、また、気孔径の平均値が
20 $40\mu\text{m}$ を超えると、微細なパーティキュレートを効率よく捕集することができなくなるからである。

そして本発明において、最も重要なことは、このセル壁 102 の気孔率は、水銀
圧入法、アルキメデス法等によって、40~80%、好ましくは 40~70%、さらに好ましくは 40~60%とすることにある。その理由は、セル壁、即ち前記多孔質セラミ
25 ック担体の気孔率が 40%以下だと、担体が緻密化しすぎて、担体を形成する粒子のネックに触媒コート層が凝集することがほとんどなくなり、触媒コート層に高熱伝導物質を含有させた効果が出ないからである。一方、この気孔率が 80%以上

になると、フィルタとしての熱伝導性が低すぎて、たとえ、触媒コート層に多量の高熱伝導物質を含有するか、多量の高屈折率物質あるいは顔料を含有させたととしても、全体として低熱伝導のフィルタとなるか、輻射熱を遮ることができず、全体として断熱効果が小さいフィルタとなるからである。

- 5 本発明に係るフィルタにおいて、特に第1の実施形態のものについては、上述した高気孔率の下でもなおフィルタが高い熱伝導率を保つことにある。すなわち、セル（フィルタ）の熱伝導率が、JIS R1611 に準じるレーザーフラッシュ法による試験を行ったときに、3~60W/mk、好ましくは3~50W/mk、さらに好ましくは10~50W/mkを示すことが重要である。その理由は、フィルタの熱伝導率が3W/mk以下になると、このフィルタをエンジンに取り付けた場合に、フィルタ全体の熱応答性が悪くなり、煤の燃え残りが生じて、その箇所からフィルタの破壊につながる可能性が出るからである。一方、フィルタの熱伝導率が60W/mk以上になると、熱の拡散が早すぎて、高温の排ガスを導入しても、フィルタがなかなか温まらなくなるからである。
- 10 また、本発明に係るフィルタにおいて、特に第2の実施形態のものについては、上記セル（フィルタ）の熱伝導率が、JIS R1611 に準じるレーザーフラッシュ法による試験を行ったときに、0.3~3W/mk、好ましくは0.5~3W/mk、さらに好ましくは0.7~2W/mkを示すことが重要である。その理由は、フィルタの熱伝導率が0.3W/mk以下になると、このフィルタをエンジンに取り付けた場合に、フィルタ全体の熱応答性が悪くなり、煤の燃え残りが生じて、その箇所からフィルタの破壊につながる可能性が出るからである。一方、フィルタの熱伝導率が3W/mk以上になると、熱の拡散が早すぎて、高温の排ガスを導入しても、フィルタがなかなか温まらなくなるからである。

以下、本発明に係る排ガス浄化用フィルタの製造について説明する。

- 25 ① 本発明の第1の実施形態に対応するものとしては、多孔質セラミック担体として炭化珪素(SiC)質セラミックを用い、触媒コート層としては、前記SiC質セラミック担体上に、アルミナ膜を用い、そのアルミナ膜に含有される高熱伝導性

物質として銅を用い、触媒として白金、助触媒としてセリウム、 NO_x 吸蔵触媒としてカリウムをそれぞれ用いて排ガス浄化用フィルタを製造する方法である。

- ② 本発明の第2の実施形態に対応するものとしては、多孔質セラミック担体としてコージェライトを用い、触媒コート層としては、セラミック担体上に形成されるアルミナ薄膜およびそのアルミナ薄膜に含有される高屈折率物質としてチタニアを用い、あるいはチタニアに代えてアルミナ薄膜に含有される顔料として酸化鉄を用い、さらに触媒として白金を、助触媒としてセリウムを、 NO_x 吸蔵触媒としてカリウムをそれぞれ用いて排ガス浄化用フィルタを製造する方法である。

(1) 多孔質セラミック担体への触媒コート層の被覆

10 (a) 溶液含浸工程

① 第1実施形態の場合

- この工程は、多孔質セラミック担体のセル壁を構成する各 SiC 質セラミック粒子の表面にそれぞれ、アルミニウム、高熱伝導性物質、希土類元素を含有する金属化合物の溶液、例えば、硝酸アルミニウム－硝酸銅－硝酸セリウムの混合水溶液などを用いて、ゾルーゲル法により塗布、含浸させることにより、担体表面に高熱伝導性物質および希土類酸化物を含有するアルミナの触媒コート層を形成するための処理である。

② 第2実施形態の場合

- この工程は、多孔質セラミック担体のセル壁を構成する各コージェライト粒子の表面にそれぞれ、アルミニウム、高屈折率物質または顔料、希土類元素を含有する金属化合物の溶液、例えば、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ － $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ － $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液または、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ － $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ － $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液などを用いて、ゾルーゲル法により塗布、含浸させることにより、担体表面に高屈折率物質または顔料および希土類酸化物を含有させたアルミナコート層を形成するための処理である。

25

上記①、②実施形態の処理において用いられる混合水溶液について、アルミニウム含有化合物の溶液の例としては、出発材料の金属化合物としては、金属無機

化合物と金属有機化合物とがある。たとえば、金属無機化合物の例としては、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlCl_3 、 AlOCl 、 AlPO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al などが用いられる。それらのなかでも、特に、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ や AlCl_3 は、アルコール、水などの溶媒に溶解しやすく扱い易いので好適である。また、金属有機化合物の例として

5 は、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレートがある。具体例としては $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_3$ などがある。

一方、上記混合水溶液のうち、銅含有化合物の溶液については、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 、 CuSO_4 などが用いられ、セリウム含有化合物の溶液については、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 CeCl_3 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CeO_2 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ などが用いられる。

10 一方、上記混合水溶液のうち、チタニア含有化合物の溶液については、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ などが用いられる。

上記混合水溶液のうち、顔料としての酸化鉄含有化合物の溶液については、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ などが用いられる。また、セリウム含有化合物の溶液については、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 CeCl_3 、

15 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CeO_2 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ などが用いられる。

上記混合溶液の溶媒としては、水、アルコール、ジオール、多価アルコール、エチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレンなどから上記の金属化合物の溶解を考慮し少なくとも1つ以上を混合して使う。

また、溶液を作成するときの触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸

20 を加えることもある。

本発明において、好ましい上記金属化合物の例としては、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ をあげることができる。これらは比較的低温で溶媒に溶解し、原料溶液の作製が容易であるからである。また、好ましい溶媒の例としては、1, 3ブタンジオールが好適である。その理由の第1は、粘度が適当であり、ゲル状態で SiC 粒子上に適当な厚みのゲル膜をつけることが可能だから

25 である。第2の理由は、この溶媒は、溶液中で金属アルコキシドを形成するので酸素・金属・酸素の結合からなる金属酸化物重合体、すなわち金属酸化物ゲルの

前駆体を形成しやすいからである。

上記金属化合物である $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の量は、10～50mass%であることが望ましい。その理由としては、10mass%未満だと触媒の活性を長時間維持するだけの表面積をもつアルミナ量を担持することができず、一方、50mass%より多いと溶解時に
5 発熱量が多くゲル化しやすくなるからである。

上記金属化合物の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ との配合割合は、10 : 2 とすることが好ましい。その理由は、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ をリッチにすることにより、焼成後の CeO_2 粒子の分散度を向上できるからである。

また、上記金属化合物のうちの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ との配合割合は、 CuO の
10 担持量によって調整することが望ましい。また、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ の配合割合、あるいは $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の配合割合については、 TiO_2 または Fe_2O_3 の担持量によって調整することが望ましい。これら上記金属化合物の含浸溶液を作製するときの温度は、50～130℃が望ましい。その理由は、50℃未満だと溶質の溶解度が低いからであり、一方 130℃より高いと反応が急激に進行しゲル化に至るため、塗布溶液として使用できないからである。また、含浸溶液の攪拌時間は1～
15 9時間が望ましい。その理由は、前記範囲内では溶液の粘度が安定しているからである。

上記のようにして調整した金属化合物の溶液は、セル壁内の各セラミック粒子間の間隙である総ての気孔内に行き渡らせて浸入させるようにすることが好ましい。
20 い。そのためには、例えば、容器内に触媒担体（フィルタ）を入れて前記金属化合物溶液を満たして脱気する方法や、フィルタの一方から該溶液を流し込み、他方より脱気する方法等を採用することが好ましい。

この場合、脱気する装置としては、アスピレータの他に真空ポンプ等を用いるとよい。このような装置を用いると、セル壁内の気孔中の空気を排出することができ、ひいては各セラミック粒子の表面に上記金属化合物の溶液をまんべんなく
25 行き渡らせることができる。なお、高熱伝導物質として、セラミックスを使用した場合、そのセラミックスを、数 μm 程度の粒径となるまで粉碎し、上記アル

- ミナーシリカ溶液に粉碎セラミックスを攪拌混合してスラリーとして、均一な膜となるようにすればよい。一方、高屈折率物質あるいは顔料として、イオン化する金属でなくセラミックスを使用した場合もまた、そのセラミックスを、数 μm 程度の粒径となるまで粉碎し、アルミナーシリカ溶液に粉碎セラミックスを攪拌
- 5 混合してスラリーとして、均一な膜となるようにすればよい。

(b) 乾燥工程

- この工程は、 NO_2 などの揮発成分を蒸発除去し、溶液をゲル化してセラミック粒子表面に固定すると同時に、余分の溶液を除去する処理であり、 $120 \sim 170^\circ\text{C}$ の温度で2時間程度の加熱を行う。その理由は、加熱温度が 120°C よりも低いと揮発
- 10 成分が蒸発し難く、一方 170°C よりも高いとゲル化した膜厚が不均一になるからである。

(c) 焼成工程

- この工程は、残留成分を除去して、アモルファスのアルミナ薄膜を形成するための仮焼成の処理であり、 $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で5~20時間の加熱を行うことが
- 15 望ましい。その理由は、仮焼成の温度が 300°C より低いと残留有機物を除去し難く、一方 1000°C より高いと Al_2O_3 がアモルファス状でなくなり結晶化し、表面積が低下する傾向にあるからである。

(2) 触媒活性成分の担持

(a) 溶液調整工程

- 20 ① SiC 質セラミック担体の表面に、上記高熱伝導物質および希土類酸化物含有のアルミナコート層を形成し、そのアルミナコート層表面に触媒活性成分として白金、 NO_x 吸蔵触媒としてのカリウムを担持する。このとき、活性成分として、白金以外の、パラジウム、ロジウム等の貴金属を含有させるようにしてもよい。
- ② セラミック担体の表面に、上記高屈折率物質および希土類酸化物含有のアル
- 25 ミナコート層を形成し、そのアルミナコート層表面に触媒活性成分として白金、 NO_x 吸蔵触媒としてのカリウムを担持する。このとき、活性成分として、白金以外の、パラジウム、ロジウム等の貴金属を含有させるようにしてもよい。

これらの貴金属は、アルカリ金属やアルカリ土類金属が NO_x を吸蔵するに先立って、排ガス中の NO と O₂ とを反応させて NO₂ を発生させたり、一旦吸蔵された NO_x が放出された際に、その NO_x を排ガス中の可燃成分と反応させて無害化させる。

- 5 また、NO_x 吸蔵成分として触媒層に含まれるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の種類も、特に制限はなく、例えばアルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、アルカリ土類金属としてはカルシウム、バリウム、ストロンチウムなどが挙げられるが、中でもより珪素と反応性の高いアルカリ金属、特にカリウムを NO_x 吸蔵成分に用いた場合に、本発明は最も効果的である。
- 10 る。

- この場合、触媒活性成分の担持量は、白金、カリウム等を含む水溶液を担体の吸水量だけ滴下して含浸させ、表面がわずかに濡れ始める状態になるようにして決定する。SiC セラミック担体が保持する吸水量というのは、乾燥担体の吸水量測定値を 22.46 mass% とし、この担体の質量が 110 g、容積が 0.163 l を有するものであれば、この担体は 24.7 g/l の水を吸水する。
- 15 る。

ここで、白金の出発物質としては、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ 、Pt 濃度 4.53 mass%) を使用し、カリウムの出発物質としては、例えば硝酸カリウム (KNO₃) 水溶液を上記白金硝酸溶液と混合して使用する。

- 20 たとえば、所定の量 1.7g/l の白金を担持させるためには、担体に $1.7(\text{g/l}) \times 0.163(\text{l}) = 0.272 \text{ g}$ の白金を担持し、カリウムを 0.2mol/l 担持させるためには、担体に $0.2 (\text{mol/l}) \times 0.163(\text{l}) = 0.0326 \text{ mol}$ のカリウムを担持すればよいので、KNO₃ と蒸留水によりジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt 濃度 4.53 %) を希釈する。

- 25 すなわち、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt 濃度 4.53 mass%) / (KNO₃ と蒸留水) の重量比率 X (%) は、 $X = 0.272(\text{Pt 量 g}) / 24.7 (\text{含水量 g}) / 4.53(\text{Pt 濃度 mass\%})$ で計算され、24.8mass% となる。但し、このとき KNO₃ が 0.0326mol

となるように、蒸留水により硝酸溶液(KNO_3 濃度 99%)を希釈させておく。

(b) 液含浸工程

上記のようにして調整した所定量のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を、上記担体の両端面にピペットにて定間隔に滴下する。例えば、片面に 40～80 滴づつ

- 5 定間隔に滴下し、SiC セラミック担体を覆うアルミナ担持膜表面に白金を均一に分散固定化させる。

(c) 乾燥、焼成工程

- 水溶液の滴下が終わった担体は、110℃—2時間程度の条件下で乾燥させ水分を除去した後、デシケータの中に移し約 1 時間放置して、電子天秤などを用いて
- 10 付着量を測定する。次いで、 N_2 雰囲気中で、約 500℃—1 時間程度の条件の下で焼成を行って白金およびカリウムの金属化を図る。

実施例

以下、本発明の実施例につき、比較例を示して対比しながら説明する。

15 (実施例 1) 高熱伝導率物質含有例

この実施例は、気孔率の異なる多孔質セラミック担体(SiC)の表面に、高熱伝導物質として Cu を含有したアルミナコート層を被覆形成してなる排ガス浄化フィルタの熱伝導率を、レーザーフラッシュ法によって測定したものである。

- まず、多孔質セラミック担体は、表 1 に示すように、10 μm 程度の平均粒子径
- 20 を有する SiC 粉末 70 重量部に、0.5 μm 程度の平均粒子径を有する SiC 粉末あるいは金属 Si 約 30 重量部を配合したものに、さらに、造孔材として 10 μm の程度の平均粒子径を有するアクリル樹脂、成形助剤としてのメチルセルロース、その他、有機溶媒および水からなる分散媒液のそれぞれを、セラミック粉末 100 重量部に対して約 0～23 重量部、6～40 重量部、16～36 重量部で配合したものを原料
- 25 とした。

【表 1】

	SiC	配合	SiC	配合	造孔材	配合	成形助剤	分散媒液	焼成温度	焼成時間	気孔率
A1	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	3%	10%	18%	2200°C	6hr	40%
A2	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	16%	17%	25%	2200°C	6hr	60%
A3	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	20%	25%	33%	2200°C	6hr	80%
B1	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	0%	6%	16%	2200°C	6hr	35%
B2	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	23%	40%	36%	2200°C	6hr	85%

	SiC	配合	金属Si	配合	造孔材	配合	成形助剤	分散媒液	焼成温度	焼成時間	気孔率
A4	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	3%	10%	18%	1500°C	3hr	40%
A5	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	16%	17%	25%	1500°C	3hr	60%
A6	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	20%	25%	33%	1500°C	3hr	80%
B3	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	0%	6%	16%	1500°C	3hr	35%
B4	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	23%	40%	36%	1500°C	3hr	85%

【表 2】

混合溶液	Al (NO ₃) ₃	Cu (NO ₃) ₂	Ce (NO ₃) ₂	アルミナ量	銅量	セリア量	白金量	カリウム量
C 1	40 mass%	40 mass%	8 mass%	10g/L	10g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L
C 2	40 mass%	80 mass%	8 mass%	10g/L	20g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L
C 3	40 mass%	0 mass%	8 mass%	10g/L	0g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L
C 4	40 mass%	200 mass%	8 mass%	10g/L	50g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L
C 5	40 mass%	240 mass%	8 mass%	10g/L	60g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L

このような配合原料を混練して杯土としたのち、押し出し成形によってハニカム状に成形してから、前記セル 101 の一部を市松模様状に封止する。

次いで、その成形体を 450°C で 3 時間乾燥脱脂した後、アルゴン雰囲気下で 2200°C、6 時間あるいは 1500 °C、3 時間にわたって焼成することにより、セル壁 0.3mm、セル密度 200 個/平方インチ、気孔率 35～85% の多孔質セラミック担体を製造した。

なお、気孔率が 40%、60%、80% のセラミック担体をそれぞれ A 1, A 2, A 3 とし、気孔率が 35%、85% のセラミック担体を B 1, B 2 とし、金属 Si は A 4、A 5、A 6、B 3、B 4 とした。

これらの多孔質セラミック担体A 1, A 2, A 3、B 1, B 2の熱伝導率を、JIS R1611 に準じたレーザーフラッシュ法によって算出した結果を、図 2 (a)、(b) において●印で示す。

この試験結果から分かるように、多孔質セラミック担体の気孔率が高くなるにつれて、僅かではあるが明らかに熱伝導率が下がっていくことが確認できた。

次いで、表 2 に示すような種々の濃度の硝酸アルミニウム－硝酸銅－硝酸セリウムの混合水溶液C 1～C 5を作製し、それらをゾルーゲル法により、多孔質セラミック担体A 1, A 2, A 3、B 1, B 2にそれぞれ含浸させ、高熱伝導性物質としての銅および希土類酸化物としてセリアを含有したアルミナコート層をセラミック担体の表面に形成し、その後、アルミナコート層表面に活性成分として白金を 1.7g/l、NO_x 吸蔵触媒としてカリウムを 0.2mol/l 担持させてなる排ガス浄化フィルタを作製し、それらの熱伝導率をレーザーフラッシュ法によって測定したものである。

なお、銅の含有量が 10g/l、20g/l、0g/l、50g/l、60g/l (混合水溶液C 1, C 2, C 3、C 4, C 5を用いる) であるような各フィルタの熱伝導率は、図 2 において、□印、○印、■印、×印、※印でそれぞれ示す。

これらの排ガス浄化用フィルタの熱伝導率をレーザーフラッシュ法によって測定した結果を、表 3 および図 2 に示す。

この測定結果から分かるように、40%、60%、80%の高い気孔率を有する多孔質セラミック担体A 1, A 2, A 3を用いたフィルタでも、その上に形成されるアルミナコート層中の高熱伝導性物質としての銅の含有量を増やすことによって、フィルタの熱伝導性を向上させることができることが確認された。

【表 3】

担体 (気孔率%)	熱伝導率 (W/m・k)					
	コート無し	銅 (10g/L)	銅 (20g/L)	銅 (0g/L)	銅 (50g/L)	銅 (60g/L)
B 1 (35)	5	37	62	18	85	100
A 1 (40)	3	35	60	15	80	95
A 2 (60)	2.5	13	30	8	60	80
A 3 (80)	1.5	5	12	3	30	60
B 2 (85)	1	3	5	2	15	40

5

10 (実施例 2) 高熱伝導率含有例

この実施例は、高熱伝導性を付与された各フィルタの集合体についての作用・効果を確かめるために、実際のディーゼルエンジンの排気管内にフィルタ集合体を搭載し、その中央部と周辺部における温度差(最高温度差)および中央部における最高温度を測定したものである。

- 15 まず、混合水溶液 C 4、C 2、C 1 を用いて、気孔率 60% であるセラミック担体 A 2 に対して、それぞれ銅の含有量が 50g/l、20g/l、10g/l であるようなアルミナコート層を形成し、その表面に活性成分として白金を 1.7g/l、NO_x 吸蔵触媒としてカリウムを 0.2mol/l 担持させてなるフィルタ (実施例 2-1、2-2、2-3) と、
- 20 フィルタ (比較例 2-1) と、気孔率 60% のセラミック担体 A 2 に対して、混合水溶液 C 5 を用いて銅の含有量が 60g/l であるようなアルミナコート層を形成し、その表面に活性成分として白金、NO_x 吸蔵触媒としてカリウムを担持させてなるフィルタ (比較例 2-2) を作製する。

- 次いで、各実施例 2-1、2-2、2-3、比較例 2-1、2-2 により作製した各フィルタ
- 25 100 をそれぞれ 16 本用意し、厚さ 1mm のセラミックペースト 110 で接着し、150℃で1時間乾燥させた後、図 3 に示すように、外径を 144mm となるように円柱状に切断し、外周面を同じセラミックペースト 120 で 1mm の厚みで塗布し、

150℃で1時間乾燥させて、これらの集合体 200 としての排ガス浄化用フィルタを作製した。

なお、ここで、セラミックペーストは、シリカーアルミナファイバを 35wt%、シリカゾルを 8wt%、カルボキシメチルセルロースを 2wt%、Sic（平均粒子径 5 0.5 μ m）を 55wt%に対して水を 10 wt%入れて、よく混合したものを用いた。

そして、各排ガス浄化フィルタ 200 を、図4に示すような一般的な、排気量 2 リットルのエンジン 10 の排気マニホールド 15 に連結された排気管 16 の途上に設けたケーシング 18 内に設置し、3000rpm 無負荷状態（0 Nm）で、480℃の排ガスを導入して、その中央部と周辺部（外周から 10 mm 付近）における温度差（最高 10 温度差）と、中央部の最高温度とを測定した。その測定結果を表4に示す。

【表4】

	熱伝導率	最高温度	温度差
実施例2-1	60w/mK	500℃	15℃
実施例2-2	30w/mK	540℃	20℃
実施例2-3	13w/mK	550℃	25℃
比較例2-1	2.5w/mK	600℃	50℃
比較例2-2	80w/mK	400℃	5℃

	熱伝導率	最高温度	温度差	60%A5のフィルタ
実施例2-4	53w/mK	489℃	13℃	
実施例2-5	26w/mK	531℃	17℃	
実施例2-6	10w/mK	546℃	22℃	
比較例2-3	2.6w/mK	600℃	50℃	
比較例2-4	72w/mK	408℃	9℃	

この測定結果から分かるように、触媒コート層に高熱導電物質として銅を含有させてなる実施例 2-1～2-3 によるフィルタを集合させて得られる排ガス浄化フィルタは、その各フィルタを構成する多孔質セラミック担体の気孔率が 60%という高い値であるにもかかわらず、各フィルタの熱伝導性が、触媒コート層を形成しない比較例 2-1 によるフィルタに比して大幅に向上したため、各フィルタの集合 25 体からなる排ガス浄化フィルタにおいては、その中央部における最高温度が 500～550℃であり、比較例 2-1 に比してやや低いものの、中央部と周辺部における温度差が 15～25℃であり、比較例 2-1 の 50℃に比して大幅に小さい。

また、触媒コート層に銅を多量に含有させてなる比較例 2-2 によるフィルタの集合体では、中央部と周辺部における温度差が 5℃で実施例 2-1～2-3 に比してかなり小さいが、中央部における最高温度が 400℃であり、すすを十分に燃焼させることはできない。

- 5 したがって、上記実施形態によれば、各セラミックス担体が高気孔率であるにもかかわらず、触媒コート層に高熱導電物質として銅を含有させることによって、フィルタ全体としての熱伝導率を高くすることができるので、触媒活性に十分な熱をフィルタ全体に与え、かつフィルタ全体を均一に燃焼させることができる。
- 10 また、燃焼時に熱を後方に素早く伝播できるので、最高温度が抑えられ、その結果、触媒がシンタリングしにくくなる。したがって、捕集再生の試験を繰り返しても、燃え残りが生じないために、全体として、耐久性を優れたフィルタを得ることができる。

(実施例 3) 高屈折率物質含有例

- この実施例は、気孔率の異なる多孔質セラミック担体(コージェライト)の表面
15 に、高屈折率物質としてのチタニアが含有されたアルミナコート層を被覆形成してなる排ガス浄化フィルタを作製し、それらの熱伝導率をレーザーフラッシュ法によって測定し、更にそれらの明度を分光測色計によって測定したものである。

- まず、気孔率の異なる各多孔質セラミック担体は、表 5 に示すような平均粒子径を有するタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムおよびシリカをそれぞれ 40%、10%、17%、16%、15%の割合で配合したものに、さらに造孔材として
20 10 μm の程度の平均粒子径を有するグラファイトをセラミック粉末 100 重量部に、対して約 0～52 重量部、同じく成形助剤としてのメチルセルロースを 6～40 重量部、その他、有機溶媒および水からなる分散媒液を 16～36 重量部で配合したものを原料とした。

【表 5】

担体	タルク		カオリン		アルミナ		水酸ビニル		シリカ		グラファイト		分散媒液	焼成温度	焼成時間	気孔率
	粒径	配合	粒径	配合	粒径	配合	粒径	配合	粒径	配合	粒径	配合				
A1	10 μ m	40%	9 μ m	10%	9.5 μ m	17%	5 μ m	16%	10 μ m	15%	10 μ m	3%	18%	1400°C	3hr	40%
A2	10 μ m	40%	9 μ m	10%	9.5 μ m	17%	5 μ m	16%	10 μ m	15%	10 μ m	30%	25%	1400°C	3hr	60%
A3	10 μ m	40%	9 μ m	10%	9.5 μ m	17%	5 μ m	16%	10 μ m	15%	10 μ m	45%	33%	1400°C	3hr	80%
B1	10 μ m	40%	9 μ m	10%	9.5 μ m	17%	5 μ m	16%	10 μ m	15%	10 μ m	0%	16%	1400°C	3hr	35%
B2	10 μ m	40%	9 μ m	10%	9.5 μ m	17%	5 μ m	16%	10 μ m	15%	10 μ m	52%	36%	1400°C	3hr	85%

【表 6】

混合溶液	Al(NO ₃) ₃	Ti(NO ₃) ₄	Ce(NO ₃) ₃	アルミナ量	チタニア量	セリア量	白金量	カリウム量	明度
C1	40mass%	40mass%	8mass%	10g/L	10g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	8.5
C2	40mass%	80mass%	8mass%	10g/L	20g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	8
C3	40mass%	0mass%	8mass%	10g/L	0g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	9
C4	40mass%	200mass%	8mass%	10g/L	50g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	4
C5	40mass%	240mass%	8mass%	10g/L	60g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	1

このような配合原料を混練して杯土としたのち、押し出し成形によってハニカム状に成形してから、前記セル 101 の一部を市松模様状に封止する。

次いで、その成形体を 450℃で 3 時間乾燥脱脂した後、アルゴン雰囲気下で 1400℃、3 時間にわたって焼成することにより、セル壁厚が 0.3mm、セル密度が 200 個／平方インチ、気孔率がそれぞれ 35%、40%、60%、80%、85%である多孔質セラミック（コーージェライト）からなる担体を製造した。

なお、気孔率が 40%、60%、80%のセラミック担体をそれぞれ A 1、A 2、A 3 とし、気孔率が 35%、85%のセラミック担体を B 1、B 2 とした。

次に、上記多孔質セラミック担体 A 1、A 2、A 3、B 1、B 2 に対して、表 2 に示すような種々の濃度の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ — $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液 C 1 ～C 5 をゾルーゲル法により、それぞれ含浸させ、高屈折物質としてのチタニアおよび希土類酸化物としてセリアが含有されたアルミナコート層を形成し、その後、アルミナコート層表面に活性成分として白金を 1.7g/l、 NO_x 吸蔵触媒としてカリウムを 0.2mol/l 担持させてなる排ガス浄化フィルタを、 $5 \times 5 = 25$ 種類作製し、それらの熱伝導率を JIS R1611 に準じたレーザーフラッシュ法によって測定すると共に、それらの明度を分光測色計によって測定した。

上記 25 種類の排ガス浄化フィルタの熱伝導率の測定結果は、表 7 および図 5 に示され、明度の測定結果は表 6 に示されている。

なお、混合水溶液 C 1、C 2、C 3、C 4、C 5 を用いて製作したチタニア含有量が 10g/l、20g/l、0g/l、50g/l、60g/l である各フィルタの熱伝導率は、図 5 において、■印、○印、●印、×印、※印でそれぞれ示されている。

【表 7】

担体 (気孔率%)	熱伝導率 (W/m・W)				
	チタニア (0g/L)	チタニア (10g/L)	チタニア (20g/L)	チタニア (50g/L)	チタニア (60g/L)
B 1 (35)	5	4.7	4	3.7	3
A 1 (40)	4.75	4	3	1.75	0.3
A 2 (60)	4	3	1.5	0.65	0.2
A 3 (80)	3	1.5	0.6	0.25	0.075
B 2 (85)	3	1.4	0.55	0.23	0.05

これらの測定結果から、高屈折率物質を入れることで、熱伝導率を下げる
ことが可能であることが確認できた。

(実施例 4) 高屈折率物質含有例

この実施例は、実施例 3 において作製した気孔率の異なる多孔質セラミック担
体(コーージェライト) A 1、A 2、A 3、B 1、B 2の表面に、高屈折物質として
のチタニアに代えて、顔料としての Fe_2O_3 を含有させてなるアルミナコート層を
被覆形してなる排ガス浄化フィルタの熱伝導率を、レーザーフラッシュ法によっ
て測定し、更にそれらの明度を、分光測色計によって測定したものである。

まず、セラミック担体(コーージェライト) A 1、A 2、A 3、B 1、B 2に対し
て、表 8 に示すような種々の濃度の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶
液 D 1 ~ D 4 をゾルーゲル法により、それぞれ含浸させ、顔料としての Fe_2O_3 お
よび希土類酸化物としてセリアを含有するアルミナコート層をセラミック担体の
表面に形成した。

【表 8】

混合溶液	Al(NO ₃) ₃	Fe(NO ₃) ₃	Ce(NO ₃) ₃	アルミナ量	鉄量	セリア量	白金量	カリウム量	明度
D 1	40 mass%	20 mass%	8 mass%	10g/L	5g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	8
D 2	40 mass%	40 mass%	8 mass%	10g/L	10g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	3
D 3	40 mass%	0 mass%	8 mass%	10g/L	0g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	9
D 4	40 mass%	80 mass%	8 mass%	10g/L	20g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	1

【表 9】

担体 (気孔率%)	熱伝導率 (W/m・k)			
	鉄(0g/L)	鉄(5g/L)	鉄(10g/L)	鉄(20g/L)
B 1 (35)	5	4.2	3.7	3
A 1 (40)	4.75	3.3	1.65	0.3
A 2 (60)	4	1.7	0.35	0.125
A 3 (80)	3	0.6	0.25	0.075
B 2 (85)	3	0.55	0.23	0.05

その後、アルミナコート層表面に活性成分として白金を 1.7g/l、NO_x 吸蔵触媒としてカリウムを 0.2mol/l 担持させてなる排ガス浄化フィルタを 5×4=20 種類作製し、それらの熱伝導率を JIS R1611 に準じたレーザーフラッシュ法によって測定すると共に、それらの明度を分光測色計によって測定した。

上記 20 種類の排ガス浄化フィルタの熱伝導率の測定結果は、表 9 および図 6 に示され、明度の測定結果は表 8 に示されている。

なお、混合水溶液 D 1、D 2、D 3、D 4 をそれぞれ用いて製作した Fe₂O₃ 含有量が 5g/l、10g/l、0g/l、20g/l である各フィルタの熱伝導率は、図 6 において、■印、○印、●印、×印でそれぞれ示されている。

これらの測定結果から、顔料で着色することで、熱伝導率を下げる事が可能であることが確認できた。

(実施例 5)

この実施例は、本発明にかかる排ガス浄化用フィルタの集合体についての作用・効果を確認するために、実際のディーゼルエンジンの排気管内にフィルタ集合体を搭載し、その中央部と周辺部における温度差(最高温度差)および中央部における最高温度を測定したものである。

- 5 まず、気孔率 60%であるセラミック担体A 2に対して、表 6 に示すような混合水溶液 C 1、C 2、C 4、C 5 を用いて、チタニア含有量が 10g/l、20g/l、50g/l、60g/l であるようなアルミナコート層を形成し、その表面に活性成分として白金を 1.7g/l、NO_x 吸蔵触媒としてカリウムを 0.2mol/l 担持させてなるフィルタ（実施例 5-1、5-2、5-3、5-4）と、気孔率 60%のセラミック担体A 2に対して、
- 10 混合水溶液D 1、D 2、D 4 を用いて Fe₂O₃ の含有量が 5g/l、10g/l、20g/l であるようなアルミナコート層を形成し、その表面に活性成分として白金、NO_x 吸蔵触媒としてカリウムを担持させてなるフィルタ（実施例 5-5、5-6、5-7）と、気孔率 60%であるセラミック担体A 2に対して、チタニアも Fe₂O₃ も含有しないアルミナコート層を形成し、その表面に活性成分として白金、NO_x 吸蔵触媒としてカリウムを担持させてなるフィルタ（比較例 5-1）とを作製する。
- 15

- 次いで、各実施例 5-1～5-7 および比較例 5-1 により作製した各フィルタ 100 をそれぞれ 16 本用意し、厚さ 1mm のセラミックペースト 110 で接着し、150℃で 1 時間乾燥させた後、図 3 に示すように、外径を 144mm となるように円柱状に切断し、外周面を同じセラミックペースト 120 で 1mm の厚みで塗布し、150℃で 1
- 20 時間乾燥させて、これらの集合体 200 としての排ガス浄化用フィルタを作製した。

なお、ここで、セラミックペーストは、シリカーアルミナファイバを 35wt%、シリカゾルを 8wt%、カルボキシメチルセルロースを 2wt%、SiC（平均粒子径 0.5 μm）を 55wt%に対して水を 10 wt%入れて、よく混合したものを用いた。

- そして、各排ガス浄化フィルタ 200 を、図 4 に示すような一般的な、排気量 2
- 25 リットルのエンジン 10 の排気マニホールド 15 に連結された排気管 16 の途上に設けたケーシング 18 内に設置し、3000rpm 無負荷状態（0 Nm）で、排ガスを導入して、その中央部と周辺部（外周から 10 mm 付近）における温度差(最高温度差)

と、中央部の最高温度とを測定した。その測定結果を表 10 に示す。

【表 10】

5		TiO ₂ 量	Fe ₂ O ₃ 量	熱伝導率	明度	排ガス温度 300 °C		排ガス温度 600 °C	
						最高温度	温度差	最高温度	温度差
	実施例 5-1	10g/L	0g/L	3w/mK	8.5	280 °C	20 °C	580 °C	15 °C
	実施例 5-2	20g/L	0g/L	1.5w/mK	8	300 °C	30 °C	610 °C	25 °C
	実施例 5-3	50g/L	0g/L	0.6w/mK	4	300 °C	40 °C	650 °C	30 °C
	実施例 5-4	60g/L	0g/L	0.2w/mK	1	315 °C	55 °C	670 °C	45 °C
10	実施例 5-5	0g/L	5g/L	1.7w/mK	8	300 °C	55 °C	600 °C	45 °C
	実施例 5-6	0g/L	10g/L	0.3w/mK	3	310 °C	35 °C	670 °C	30 °C
	実施例 5-7	0g/L	20g/L	0.12w/mK	1	320 °C	70 °C	680 °C	50 °C
	比較例 5-1	0g/L	0g/L	4w/mK	9	250 °C	15 °C	500 °C	25 °C

15 これらの測定結果から、熱伝導率を下げることで、フィルタの温度を排ガス温度よりも高い温度にすることができ、高屈折率物質であるチタニアを使用したフィルタは、高温時に特に強い断熱性を示し、明度を下げたものも、高温時に強く断熱性を示した。そのため、最高温度が高いものとなった。しかしながら、高温時の温度差は生じにくいことが確認された。

20 従って、本実施形態によれば以下のような効果を得ることができる。

(1) 本実施形態のセラミックスフィルタは、40～80%という高気孔率であるにもかかわらず、断熱性が高いものであるため、触媒活性温度に達する時間を短かくすることができる。したがって、再生効率に優れたシステムが形成できる。

25 (2) 本実施形態のセラミックスフィルタは、熱伝導性が抑えられているため、部分的な燃焼がいたるところで起こり、フィルタ全体が一度に燃えて、急激な温度差を生じさせることがない。そのため、急激な温度勾配が生じにくくフィルタの耐久性を向上させることができる。

産業上の利用可能性

- 以上説明したように、本発明は、触媒を担持するセラミックス担体が高気孔率（40～80％）であるにも拘わらず、触媒コート層を高熱伝導率のものにするか、
- 5 高断熱性を示すものにしたので、煤の堆積時における圧力損失が小さく、しかも熱応答性が高く、触媒活性に適した温度に達しやすく冷めにくい熱応答性を有し、耐久性に優れた排ガス浄化用フィルタ、とくにディーゼルエンジンの排ガスフィルタを提供することができる。

請求の範囲

1. 多孔質セラミック担体の担体の表面に、触媒活性成分を担持してなる触媒コート層を設けてなる排ガス浄化用フィルタにおいて、
 - 5 前記多孔質セラミック担体は気孔率が 40～80%であり、フィルタとしての熱伝導率が 0.3～60W/mk の特性を示すものであることを特徴とする排ガス浄化用フィルタ。
 2. 前記熱伝導率が 3～60 W/mk であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の排ガス浄化用フィルタ。
 - 10 3. 前記触媒コート層は、アルミナ、チタニア、ジルコニアおよびシリカから選ばれる少なくとも 1 種の酸化物系セラミックスからなることを特徴とする請求の範囲 1 または 2 に記載の排ガス浄化用フィルタ。
 4. 前記触媒コート層は、前記酸化物系セラミックスよりも熱伝導率が高い、銅、金、銀およびアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属もしくはその合金、または窒化アルミニウム、炭化珪素および窒化珪素から選ばれる少なくとも 1 種のセラミックス、を含んでなることを特徴とする請求の範囲 1 または 2 に記載の排ガス浄化用フィルタ
 - 15 5. 前記触媒コート層には、貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の触媒活性成分が担持されていることを特徴とする請求の範囲 1 または 2 に記載の排ガス浄化用フィルタ。
 - 20 6. 前記多孔質セラミック担体は、炭化珪素、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ、チタン酸アルミニウム、リチウムアルミニウムシリケート (LAS) およびリン酸ジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種のセラミックスから構成されることを特徴とする請求の範囲 1 または 2 に記載の排ガス浄化用フィルタ。
 - 25 7. 前記触媒コート層が、アルミナ、チタニア、ジルコニア及びシリカから選ばれる少なくとも一種の酸化物系セラミックスからなると共に、酸化物系セラミ

ックスよりも屈折率の大きい物質を共に含有し、かつフィルタとしての熱伝導率が $0.3 \sim 3 \text{ W/mk}$ であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の排ガス浄化用フィルタ。

8. 前記触媒コート層が、アルミナ、チタニア、ジルコニア及びシリカから選
5 ばれる少なくとも一種の酸化物系セラミックスからなると共に、それ自体着色された顔料が含有し、かつフィルタとしての熱伝導率が $0.3 \sim 3 \text{ W/mk}$ であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の排ガス浄化用フィルタ。

9. 酸化物系セラミックスよりも屈折率の大きい物質が、屈折率が 1.4 以上の TiO_2 、 BaTiO_3 、 PbS 、 Fe_2O_3 、 CoCO_3 、 MnO_2 から選ばれる少なくとも 1 種の物質で
10 あることを特徴とする請求の範囲 7 に記載の排ガス浄化用フィルタ。

10. 前記触媒コート層には、波長が $10 \mu\text{m}$ 以上の電磁波に対する反射率が 70%以上の部分にピークを有する無機粉体が含有されていることを特徴とする請求の範囲 1、7 または 8 に記載の排ガス浄化用フィルタ。

11. 前記顔料は、前記触媒コート層全体の明度が 8 以下となるように配合されていることを特徴とする請求の範囲 8 に記載の排ガス浄化用フィルタ。
15

12. 前記顔料は、酸化鉄、酸化銅および $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}_3(\text{PO}_4)_2$ 等のコバルト化合物から選ばれる少なくとも 1 種の無機系金属であることを特徴とする請求の範囲 1 または 8 に記載の排ガス浄化用フィルタ。

13. 前記多孔質セラミックスは、炭化珪素、窒化珪素、コージェライト、ム
20 ライト、サイアロン、シリカ、チタン酸アルミニウム、リチウムアルミニウムシリケート (LAS) 及びリン酸ジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種のセラミックスから構成されることを特徴とする請求の範囲 1、7 または 8 に記載の排ガス浄化用フィルタ。

14. 前記触媒コート層は、アルミナ、チタニア、ジルコニア及びシリカから
25 選ばれる少なくとも 1 種の酸化物系セラミックスからなることを特徴とする請求の範囲 7 または 8 に記載の排ガス浄化用フィルタ。

15. 前記触媒コート層には、貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希

土類酸化物から選ばれる少なくとも1種が担持されていることを特徴とする請求の範囲7または8に記載の排ガス浄化用フィルタ。

図 1 (a)

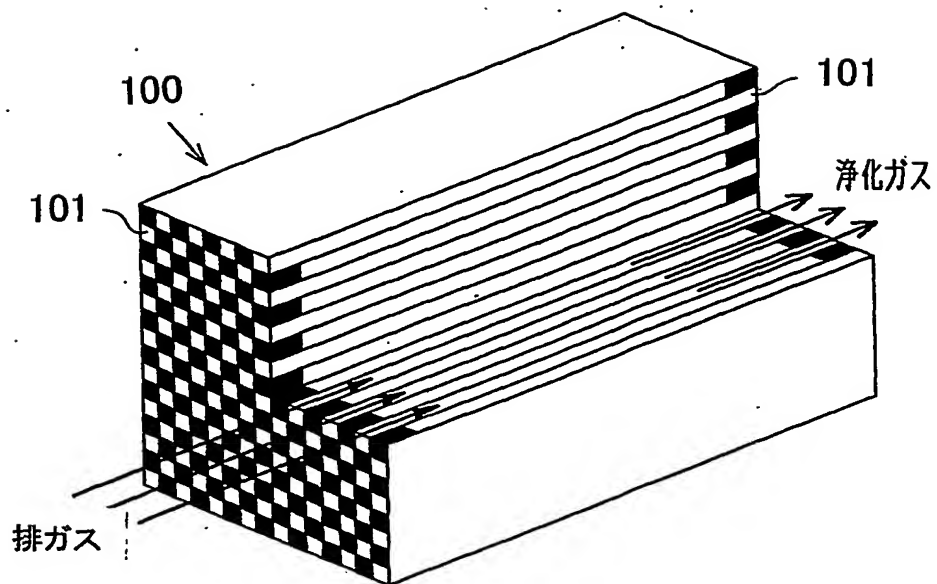


図 1 (b)

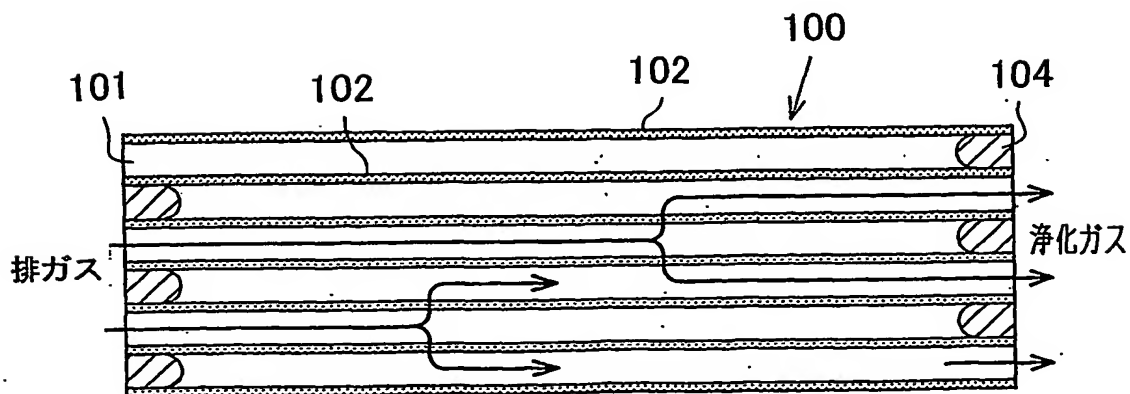


図 2 (a)

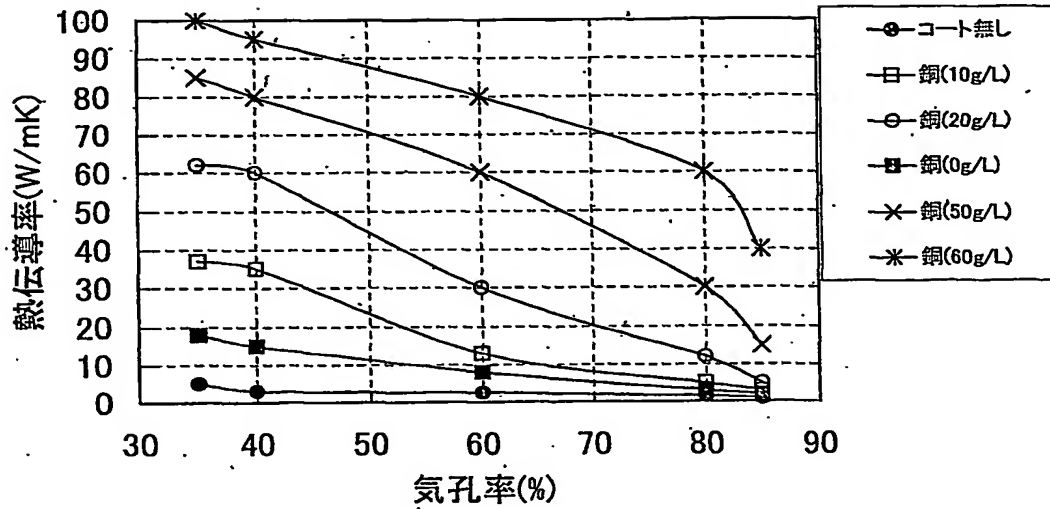


図 2 (b).

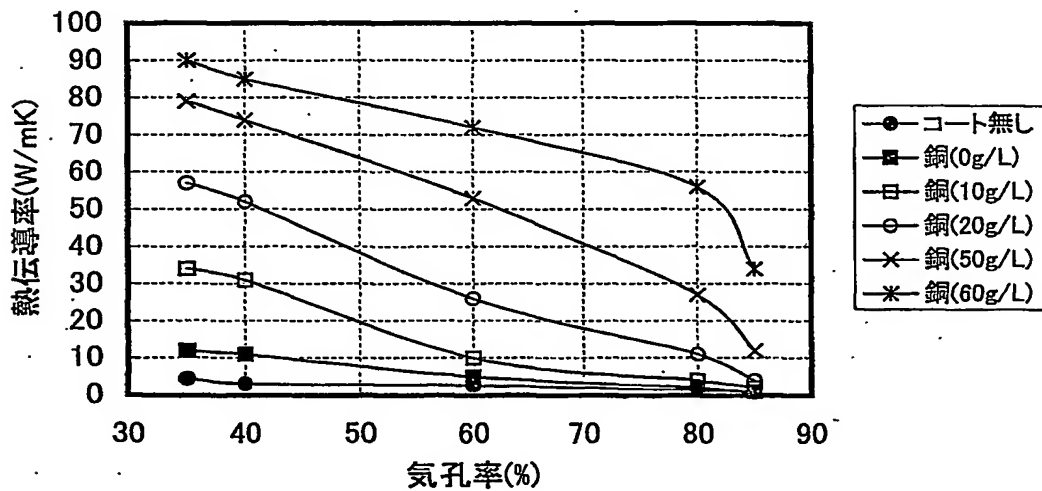


図 3

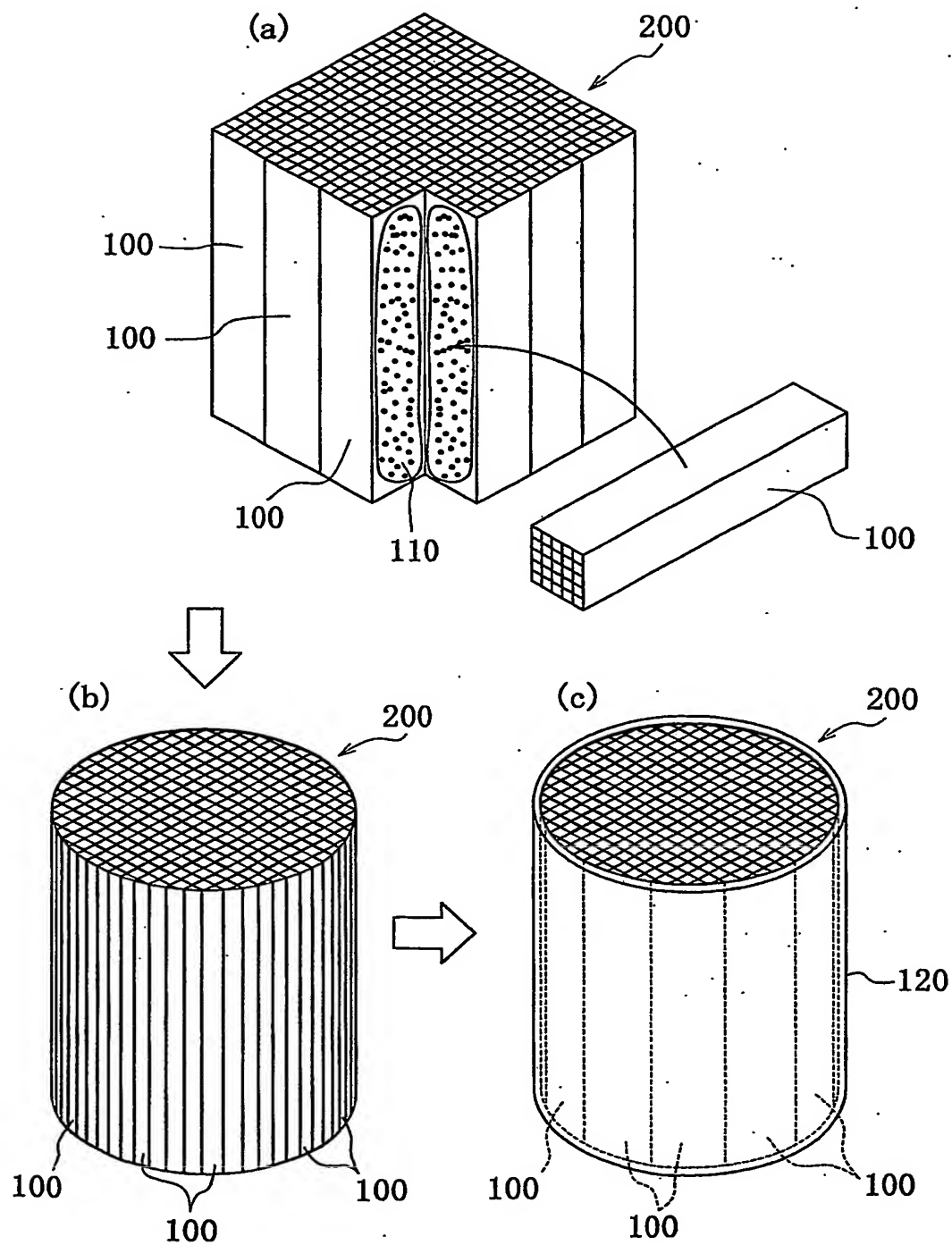


図 4

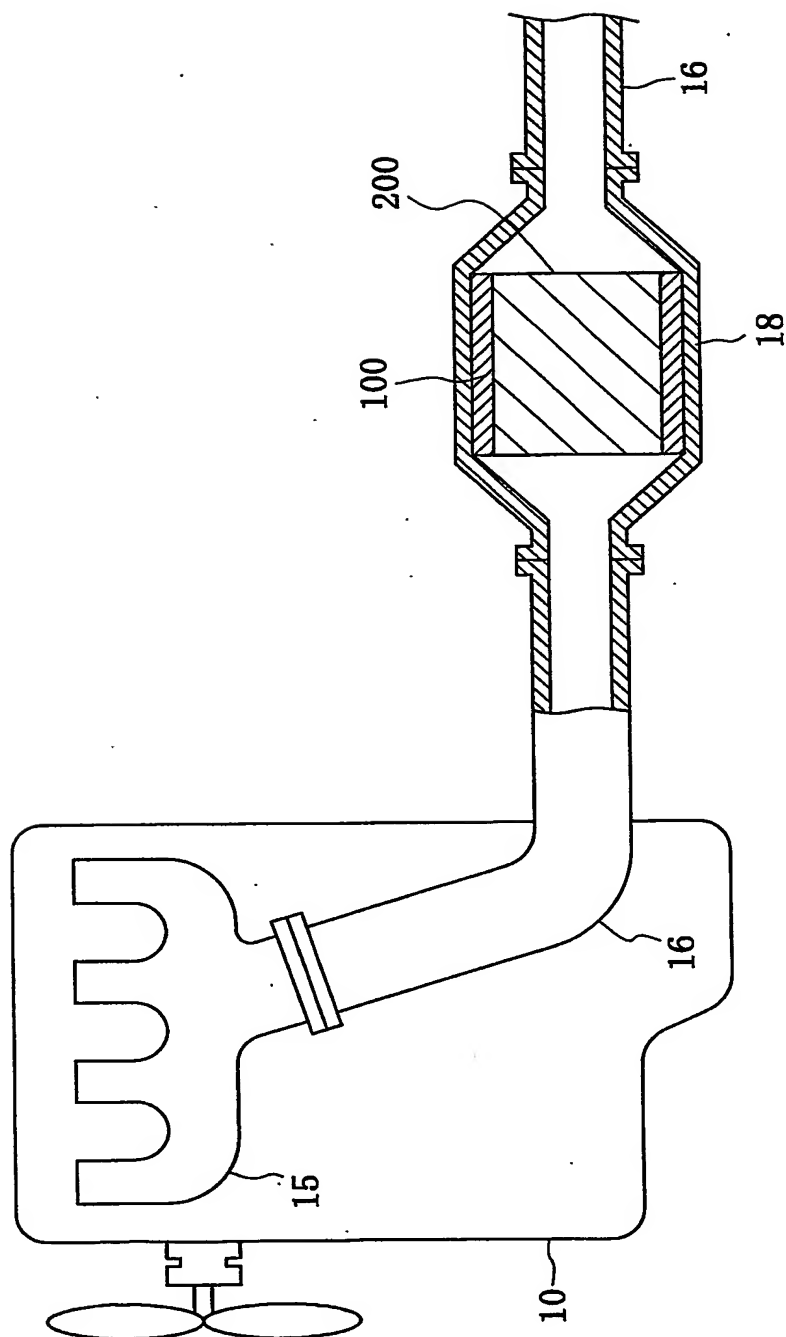


図 5

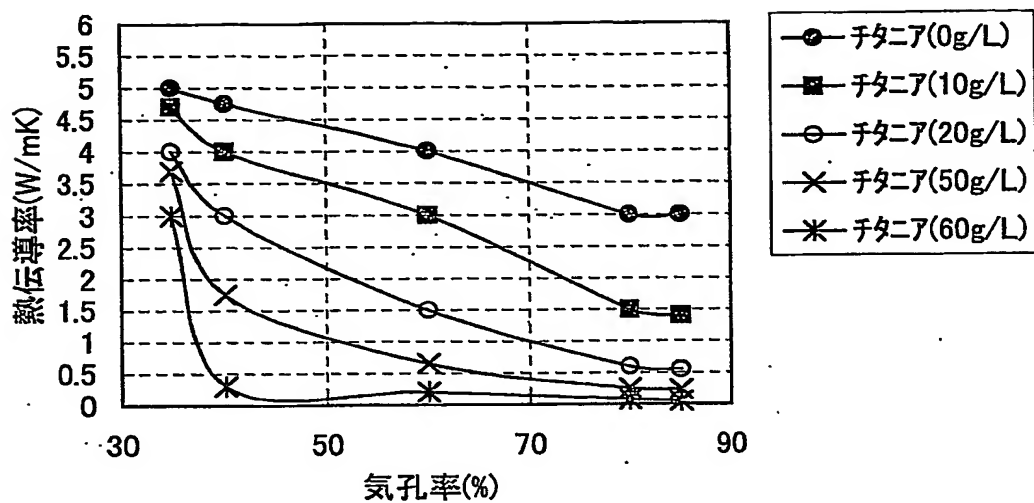
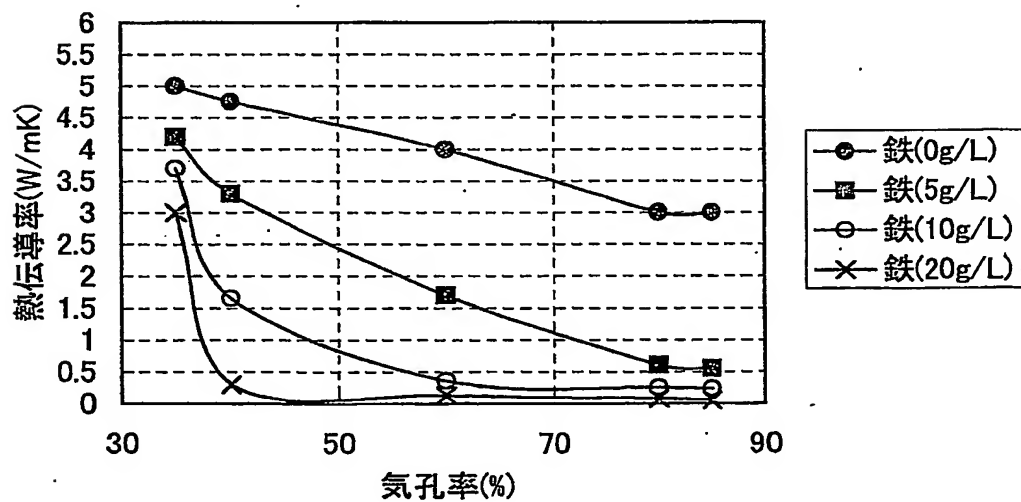


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/03601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D39/20, B01D46/00, F01N3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D39/20, B01D46/00, F01N3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2002-201082 A (NGK Insulators, Ltd.), 16 July, 2002 (16.07.02), Claims; page 4, Par. No. [0020] to page 6, Par. No. [0050] (Family: none)	1-6, 13-15
A	JP 3-258316 A (Toyota Motor Corp.), 18 November, 1991 (18.11.91), Claims; page 2, lower right column, line 7 to page 3, upper right column, line 6 (Family: none)	1-15
E, A	JP 2003-155908 A (NGK Insulators, Ltd.), 30 May, 2003 (30.05.03), Claims; page 8, Par. No. [0052] to page 10, . Par. No. [0062] (Family: none)	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 June, 2003 (17.06.03)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2003 (01.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

BEST AVAILABLE COPY

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D39/20, B01D46/00, F01N3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D39/20, B01D46/00, F01N3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2003
日本国登録実用新案公報	1994-2003
日本国実用新案登録公報	1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2002-201082 A (日本碍子株式会社), 2002.07.16, 特許請求の範囲, 第4頁【0020】-第 6頁【0050】, (ファミリーなし)	1-6, 13-15
A	JP 3-258316 A (トヨタ自動車株式会社), 1991.11.18, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第7行-第 3頁右上欄第6行, (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.06.03

国際調査報告の発送日

01.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4Q

8618

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	JP 2003-155908 A (日本碍子株式会社) , 2003. 05. 30, 特許請求の範囲, 第8頁【0052】-第 10頁【0062】, (ファミリーなし)	1-15